

钙改性的 Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂催化甲醇裂解反应李 雪¹, 王晓文², 赵 明^{1,*}, 刘建英¹, 龚茂初¹, 陈耀强¹¹四川大学化学学院绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川成都 610064²四川大学化学工程学院, 四川成都 610065

摘要: 采用共沉淀法制备了未改性的和 Ca 掺杂的 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 样品, 进一步用浸渍法制备了 Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ (Pd/CZA) 和 Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-CaO (Pd/CZACa) 催化剂。运用 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附、储氧量测定、CO 化学吸附、NH₃ 程序升温脱附、CO₂ 程序升温脱附、H₂ 程序升温还原和 X 射线光电子能谱对催化剂进行了表征, 并考察了其催化甲醇裂解反应活性。结果表明, Ca 的添加使载体酸性位中毒, 弱碱中心数目增加, 从而影响了催化剂上吸附物种的吸附-脱附平衡过程; 同时, 使得金属和载体间相互作用增强, 增加了 Pd 周围的电子密度, 使 Pd 保持在部分氧化状态 Pd^{δ+} (0 < δ < 2), 进而提高了甲醇催化裂解反应的活性, 使甲醇完全裂解温度降低了 34 °C。

关键词: 钯; 钙; 甲醇裂解; 氧化铈; 氧化锆; 氧化铝

中图分类号: O643/X7 文献标识码: A

收稿日期: 2011-07-11. 接受日期: 2011-08-29.

*通讯联系人. 电话/传真: (028)85418451; 电子邮箱: nic7501@scu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20773090, 20803049).

Ca-Modified Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ Catalysts for Methanol DecompositionLI Xue¹, WANG Xiaowen², ZHAO Ming^{1,*}, LIU Jianying¹, GONG Maochu¹, CHEN Yaoqiang¹¹Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China²College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China

Abstract: CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-CaO supports were prepared by the coprecipitation method and were loaded with Pd by impregnation to form Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ (Pd/CZA) and Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-CaO (Pd/CZACa) catalysts. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, low temperature N₂ adsorption-desorption, oxygen storage capacity, CO chemisorption, NH₃ temperature-programmed desorption (NH₃-TPD), CO₂ temperature-programmed desorption (CO₂-TPD), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalyst activity for methanol decomposition showed that the Ca modification improved the low-temperature activity of the catalyst, which lowered the complete conversion temperature on 34 °C. NH₃-TPD and CO₂-TPD showed that the addition of Ca poisoned the acid sites of the support or increased the number of weak basic sites and therefore changed the adsorption-desorption equilibria of the adsorbed species. It also enhanced the metal-support interaction and increased the electronic surroundings of Pd sites, which maintained Pd in a partly oxidized (Pd^{δ+}) state and consequently increased the activity for methanol decomposition according to H₂-TPR and XPS measurements.

Key words: palladium; calcium; methanol decomposition; ceria; zirconia; alumina

Received 11 July 2011. Accepted 29 August 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-28-85418451; E-mail: nic7501@scu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (20773090, 20803049).

汽车尾气已成为城市空气的主要污染源, 严重危害生态环境和人体健康, 因此, 严格控制汽车尾气

排放具有重要意义。目前控制汽车尾气排放的手段主要可分为三类: (1) 机内净化。从有害排放物的生

成机理出发,对空燃混合气的燃烧方式和过程进行改进,以控制有害物的产生;(2)机外净化.通常使用汽车尾气催化转化装置;(3)使用清洁的替代燃料,如天然气、电能、氢能源、甲醇等^[1].其中利用甲醇催化裂解气替代传统汽车燃料具有较好的应用前景^[2~5].首先,该过程操作简单,可行性高.通过发动机尾气热量加热甲醇,同时在催化剂的作用下,甲醇裂解为 H₂ 和 CO 输送到发动机缸内进行燃烧.其次,热值高.实验表明,甲醇催化裂解所得 H₂ 和 CO 的热值较高,比原料甲醇合成气高 60%,比未裂解的甲醇高 34%.再次,环境污染小.裂解气主要为 H₂ 和 CO,因此其燃烧更清洁,CO 和烃类排放量更低,同时由于该反应在低温下进行,NO_x 的排放将大为减少^[6,7].装车实验^[8]表明,利用甲醇裂解气作燃料具有较高可行性.但是由于发动机燃烧室容积有限,特别是在冷启动时发动机尾气温较低,这就需要催化剂具有较高的生成 H₂ 和 CO 的选择性和低温活性.目前常用甲醇裂解催化剂主要有铜系、镍系和贵金属催化剂.最早研究的铜系催化剂是目前应用最广的,其副产物较多,加入助剂可提高其活性和选择性,但稳定性较差,抗毒能力低,且超温易引起催化剂烧结失活.镍系催化剂稳定性好,适用条件广,一般不易中毒,但低温活性不高,且反应温度较低时(300 °C 以下),选择性较差,生成较多 CO₂ 及一定量 CH₄. 贵金属催化剂活性高于 Ni 和 Cu 系催化剂,选择性好,稳定性强,受毒物和热影响小,但成本高.汽车要求催化剂体积尽可能小,所以贵金属催化剂备受青睐,其中单 Pd 催化剂表现出较高的低温活性和选择性,但其性质常常受载体材料性质和制备方法的影响.γ-Al₂O₃ 具有比表面积大,机械强度高,价格低廉等优点,用作载体有助于贵金属的分散,可提高催化剂的储氧性能和热稳定性,因而广泛用于三效催化剂和甲烷催化燃烧等领域中.在甲醇催化裂解反应中,Pd/Al₂O₃ 具有较高催化活性,但由于 γ-Al₂O₃ 表面具有酸性,会生成大量以二甲醚为主的副产物^[9].研究表明,以 CeO₂ 作载体时,Pd 具有较高的活性,这是由于 Pd 与 CeO₂ 载体产生了强相互作用,使 Pd 处于部分氧化状态,降低反应决速步骤的活化能,从而有利于反应进行^[10].杨成等^[9]将 CeO₂ 加入 Pd/Al₂O₃ 催化剂后,发现随着 CeO₂ 含量的增加,副产物二甲醚的选择性降低,并且催化剂

活性增加. ZrO₂ 与 CeO₂ 形成的固溶体促进了 O₂ 的流动性,增强了载体的氧化还原性能,并且使 Pd 较好地分散和稳定于其表面,使 Pd 处于部分氧化状态 Pd^{δ+} (0 < δ < 2),而该 Pd 物种有助于甲醇裂解. Liu 等^[2]采用共沉淀法制备一系列不同 Ce:Zr 比的 Pd/CeO₂-ZrO₂ 催化剂,发现当 Ce:Zr = 4:1 时,催化剂活性最佳. Kapoor 等^[3]研究表明,维持一定 CeO₂ 含量有助于提高活性,但 CeO₂ 含量过高,活性反而下降.由于碱土金属具有适宜的离子半径,较低的价态等优点,向铈锆固溶体中掺杂碱土金属,能够利用半径效应、电价平衡效应使铈锆晶格中产生晶格缺陷和氧空位,在一定程度上提高铈锆固溶体的储放氧性能和结构热稳定性^[11,12]. Ca 作为一种非均相催化剂能够催化酯基转移反应^[13,14].在纤维素分解反应中, Ca 能够增加 H₂ 的生成速率和选择性^[15]. Ca 的掺杂减少了 Al₂O₃ 的酸性位数量,从而改变 Pd 的电子环境,使 H₂ 易于活化^[16],还可促进 PdO 在载体表面的分散,从而提高催化剂低温活性和热稳定性^[17]. Cabilla 等^[18]报道, Ca-Pd 的紧密结合作用可以使 Ca-Pd/SiO₂ 催化剂上甲醇裂解在室温下进行.

蔡黎等^[19]制备了 CeO₂-ZrO₂-La₂O₃/Al₂O₃ 材料,发现制备过程中超声波振动处理可增加载体的比表面积,降低所制备三效催化剂的起燃温度,具有更高的活性.龙恩艳等^[20]采用共沉淀法制备了 ZrO₂, Y_{0.1}Zr_{0.9}O_x, Ce_{0.1}Zr_{0.9}O_x 和 Al_{0.1}Zr_{0.9}O_x 系列 Zr 基载体,发现经 Y³⁺, Ce⁴⁺ 或 Al³⁺ 改性的 ZrO₂ 具有较大的比表面积和孔体积,并且提高了载体的热稳定性,所制 Pd 催化剂的抗硫性能显著提高.赵明等^[21]则主要考察了 Al₂O₃ 含量对 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 材料性能的影响,结果表明, Al₂O₃ 的添加显著提高了材料的比表面积和储氧量,表现出良好的抗高温老化性能.当 Al₂O₃ 含量为 40% 时所负载的钯三效催化剂具有良好的温度特性和较宽的空燃比窗口.以上工作主要基于 Pd 三效催化剂,但有关甲醇催化裂解方面还未见报道.本文选择 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 材料作为载体,此外还考察了 Ca 的掺杂对 Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂结构及其催化甲醇裂解反应的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按化学计量比称取一定量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O

(化学纯, 四川乐山五通桥东风化工厂), Al(NO₃)₃·9H₂O (分析纯, 成都化学试剂厂) 和 Ca(NO₃)₂ (分析纯, 天津市瑞金特化学品有限公司) 用水溶解, ZrOCO₃·6H₂O (化学纯, 江苏宜兴新华铝业公司) 用硝酸 (分析纯, 成都市联合化工实验厂) 溶解, 混匀后再加入一定计量的双氧水 (H₂O₂, 化学纯, 成都科龙化学品厂) 和聚乙烯醇 (化学纯, 成都科龙化学品厂) 混合均匀. 以一定浓度的 NH₃·H₂O (分析纯, 成都露橙化工试剂厂) 和 (NH₄)₂CO₃ (分析纯, 北京精求化工厂) 缓冲溶液为沉淀剂, 采用并流沉淀, 控制 pH 值约为 9, 待滴定结束后, 用氨水将沉淀混浊液的 pH 调至 10, 继续搅拌 0.5 h, 于 90 °C 陈化后, 抽滤, 洗涤至无 pH 值变化, 所得沉淀用乙二醇 (聚合度 10000, 辽宁奥克有限公司) 调浆, 喷雾干燥后, 将所得粉末在 600 °C 焙烧 5 h. Ce:Zr 原子比为 4:1, Al₂O₃ 质量分数为 50%, CaO 掺杂量为锆的 3% (mol). 所得样品记为 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ (CZA) 和 CZACa. 采用等体积浸渍法将一定量的 Pd(NO₃)₂ 溶液 (分析纯, 昆明贵金属研究所) 均匀地负载到 CZA 和 CZACa 载体上, 控制 Pd 含量为 1.4%, 样品于 120 °C 干燥 2 h, 550 °C 焙烧 2 h. 然后将所得粉末加适量水球磨制浆, 将浆液涂覆到蜂窝堇青石陶瓷载体 (2.5 cm³, 62 孔/cm², 康宁中国公司) 上, 所得催化剂经 120 °C 干燥 2 h, 550 °C 焙烧 2 h, 即得整体式催化剂 Pd/CZA 和 Pd/CZACa.

1.2 催化剂的表征

采用日本理学电机 D/max-ra 型旋转阳极 X 射线衍射 (XRD) 仪进行物相表征. 激发光源为 Cu K_α (λ = 0.154056 nm), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率 0.03 s, 扫描范围 2θ = 10°~80°.

样品的比表面积、孔容等织构性质采用低温 N₂ 吸附在 ZXF-06 型自动吸附仪 (西北化工研究院) 上进行, 测定前, 样品在 400 °C 真空条件下预处理 2 h, 然后于 -196 °C 进行实验.

样品储氧量测定在自装的实验装置上进行, 样品用量为 200 mg. 实验前, 样品先在 40 ml/min 的 H₂ 中加热到 550 °C, 并保持 45 min, 然后切换为 N₂ (20 ml/min), 降至 200 °C, 脉冲注射 O₂ 至饱和, TCD 检测.

CO 化学吸附在自组装实验装置上进行, 样品用量 200 mg. 实验前, 样品在 5% H₂-95% N₂ 气流中

加热到 400 °C, 并保持 1 h. 随后升至 420 °C, 用 Ar 气吹扫吸附的 H₂, 保持 30 min. 在 Ar 气流中冷却至室温, 用脉冲注入 CO 直至吸附饱和, TCD 检测.

样品的酸性质用 NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD) 测定, 样品用量为 80 mg. 样品在 30 ml/min 的 Ar 流中加热到 400 °C 并保持 60 min, 降至 80 °C 后, 吸附氨气 (20 ml/min) 60 min, 切换成 Ar, 待色谱基线走平后, 以 10 °C/min 升温至 700 °C, 用 TCD 检测器记录脱附曲线 (柱温 100 °C, 载气流速 25 ml/min).

样品的碱性质用 CO₂ 程序升温脱附 (CO₂-TPD) 测定. 除吸附质为 CO₂ 且室温吸附外, 其他操作同 NH₃-TPD.

H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 在自组装的实验装置上进行, 样品用量 100 mg. 实验前, 样品在 20 ml/min N₂ 气流中加热到 400 °C, 并保持 40 min, 然后降至室温, 切换为 5% H₂-95% N₂ 混合气 (20 ml/min), 以 8 °C/min 由室温升至 900 °C, TCD 检测耗氢量.

X 射线光电子能谱 (XPS) 测试前, 所有样品在 5% H₂-95% N₂ 气流中于 400 °C 预处理 1 h, 然后冷到室温, 用 XSAM-800, KRATOS 型能谱仪测定, Mg K_α 光源, 以污染碳 C 1s 结合能 (284.6 eV) 作校正.

1.3 催化剂的评价

甲醇裂解活性测试在固定床反应器中常压下进行. 整体式蜂窝堇青石催化剂置于石英反应管中, 催化剂预先在 5% H₂-95% N₂ 气流中于 400 °C 活化 1 h. 然后降至 180 °C, 切换成甲醇 (15 vol%; GHSV 2266 h⁻¹), 反应产物二甲醚、甲烷、甲酸甲酯及未反应甲醇等用 Porapak-Q 柱在线分析, FID 检测器; H₂, CO 和 CO₂ 用 TDX-01 柱在线分析, TCD 检测器 (GC-2000 II, 上海计算研究所).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶相结构

图 1 为 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 两个样品的 XRD 谱大体一致, 出现的四个衍射峰可归属为 CeO₂-ZrO₂ 固溶体立方晶相 (111), (200), (220), (311) 晶面^[5], 未观察到 Al₂O₃ 的衍射峰. 由于 Al³⁺ (0.054 nm) 和 Ce⁴⁺ (0.097 nm) 的半径之差 Δr > 41%, 满足形成间隙固溶体的条件, 因

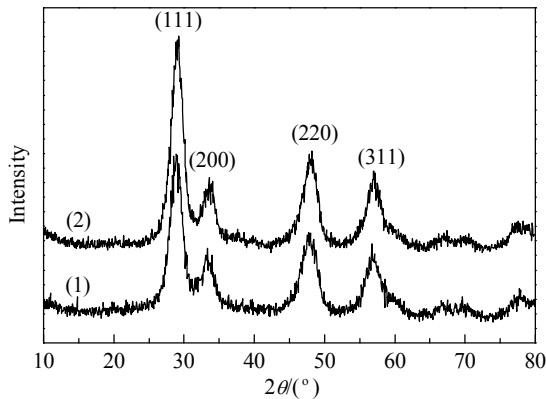


图 1 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of Pd/CZA (1) and Pd/CZACa (2) catalysts.

此, Al_2O_3 可能插入到 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的晶格间隙, 形成间隙固溶体或者高度分散于固溶体表面^[22]. 此外, 两个样品上均未出现 Pd 物种特征衍射峰, 表明 Pd 以无定形态存在, 或高度分散于载体上. 掺杂 Ca 之后, 并未观察到其衍射峰, 各个衍射峰位置也未发生偏移, 晶胞参数未发生较大改变 (Pd/CZA 和 Pd/CZACa 的晶胞参数分别为 0.5357 和 0.5352 nm), 这表明 Ca 并未进入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中, 而是高度分散在其表面.

2.2 催化剂的织构性质和储氧性能

表 1 为各催化剂的比表面积、孔体积、平均孔径和储氧量. 由表可见, Ca 的掺杂使得催化剂比表面积有所增加, 孔容和平均孔径略有下降. 另外, Ca 的掺杂对催化剂的储氧性能也影响不大, 说明 Ca 并未进入 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体中, 而是高度分散在其表面, 与 XRD 结果一致.

表 1 催化剂的织构性质和储氧性能

Table 1 Textural properties and oxygen storage capacity (OSC) of catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p/(\text{ml}/\text{g})$	$d_p/(\text{nm})$	OSC/ $(\mu\text{mol}/\text{g})$
Pd/CZA	198	0.58	5.0	262.8
Pd/CZACa	203	0.56	4.9	266.4

2.3 Pd 的分散性能

本文根据 CO 不可逆吸附在活性金属 Pd 表面的量来计算 Pd 的分散度及其平均粒径, 假定暴露在催化剂表面的一个 Pd 原子可吸附一个 CO 分子, 且所有 Pd 原子均为球状分布, 所测结果见表 2^[23]. 由表可见, 两个催化剂的 Pd 分散度均较高. 掺杂 Ca 之后, 对 Pd 分散度及其粒径影响不大.

表 2 催化剂的 Pd 分散度和 H_2 还原峰面积

Table 2 Pd dispersion and H_2 deoxidation peak areas of catalysts

Catalyst	Designed Pd loading (%)	Pd dispersion (%)	Pd particle size (nm)	H_2 deoxidation peak area
Pd/CZA	1.4	62.79	1.48	1218
Pd/CZACa	1.4	62.05	1.50	730

2.4 催化剂的表面酸碱性

催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱可用来表征催化剂的酸性^[24,25]. 图 2 是 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 谱. 可以看出, Pd/CZA 催化剂上出现三个主要脱附峰: 在 150~250 °C 范围内的脱附峰代表催化剂的弱酸中心, 可归属为物理吸附在催化剂表面的 NH_3 ; 在 250~350 °C 范围内的脱附峰代表催化剂的中强酸中心; 在 450~650 °C 范围内的脱附峰代表催化剂的强酸中心^[26,27]. 对于 Pd/CZACa 催化剂, Ca 的掺杂使催化剂的各脱附峰峰温均向低温方向移动, 其中强酸中心峰面积显著减小, 这表明 Ca 的掺杂降低了催化剂表面酸性, 特别是 L 酸中心的强度和数目. 由文献^[16]可知, Ca 可以使 Al_2O_3 的 L 酸中心中毒, 从而降低了催化剂的表面酸性和酸量.

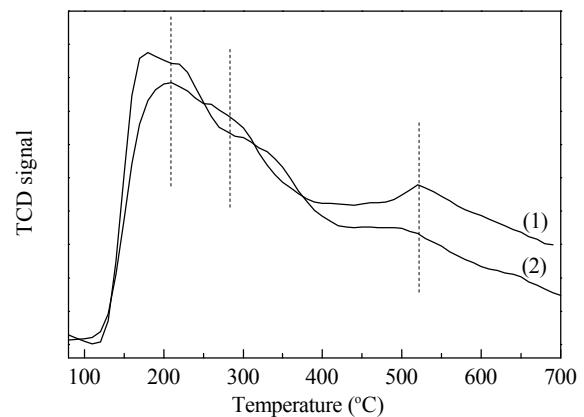
图 2 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 曲线

Fig. 2. $\text{NH}_3\text{-TPD}$ profiles of Pd/CZA (1) and Pd/CZACa (2) catalysts.

$\text{CO}_2\text{-TPD}$ 表征可用于考察催化剂表面碱性质. 图 3 是 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂的 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 谱. 可以看出, 两个催化剂在 50~480 °C 范围内都有一个较大的 CO_2 脱附峰, 峰形较宽, 可认为由多个碱性中心重叠所致, 150 和 350 °C 左右的脱附峰分别对应于弱碱中心和中强碱中心. 其中 Pd/CZACa 催化剂在 150 °C 左右的峰面积远大于 Pd/CZA 催化剂, 且 CO_2 脱附峰温降低, 表明 Ca 的掺杂主要增加

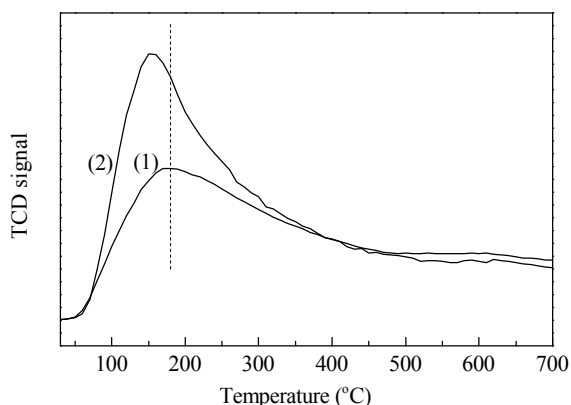


图3 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂的 CO₂-TPD 曲线

Fig. 3. CO₂-TPD profiles of Pd/CZA (1) and Pd/CZACa (2) catalysts.

了催化剂表面的弱碱中心数目. 这可能是由于 Ca 能够增加 Al₂O₃ 的表面羟基数量, 并且 Ca 与 Al₂O₃ 表面不饱和状态的 O²⁻ 具有协同作用^[16].

综上所述, Ca 的掺杂降低了催化剂表面酸性, 增加了其弱碱中心数目, 从而降低了反应生成的 H₂ 和 CO 分子与载体的相互作用, 有利于产物的脱附^[28], 因而有利于 CH₃OH 等其它分子的吸附^[16,28], 最终使催化剂活性增加.

2.5 催化剂的还原性能

催化剂的还原性能对其催化甲醇裂解反应的活性有影响^[4,5]. 图4是 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂的 H₂-TPR 谱. 可以看出, 两个催化剂在 120 °C 左右都有一个还原峰, 并且在 130 °C 左右都有一个肩峰. 可分别归属为催化剂表面和体相 PdO 的还原^[4], 两者的还原温度都高于文献^[2~4]报道. 这是由于 PdO 与载体发生了强相互作用, 使 PdO 较难还原^[5].

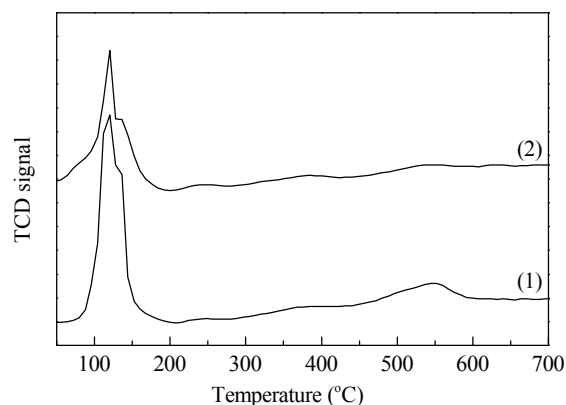


图4 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 4. H₂-TPR profile of Pd/CZA (1) and Pd/CZACa (2) catalysts.

Pd/CZA 的峰形较对称, 肩峰不明显; 掺杂 Ca 之后, 肩峰较明显, 且还原峰面积明显减小 (数据见表 2). 研究表明^[4,29,30], 在 H₂ 作用下, PdO 的还原为 PdO→Pd₂O→Pd⁰. Pd/CZACa 的两个峰面积均比未掺杂样品的小, 这是由于 Pd/CZA 中的 PdO 的还原较彻底. 而 Pd/CZACa 催化剂中的 PdO 的还原不彻底, 只有少量的 Pd₂O 还原为 Pd⁰, 因此 H₂ 消耗量较少. 此外, 掺杂 Ca 之后, 肩峰较明显, 表明 Ca 的掺杂使体相的 PdO 易于还原为 Pd⁰.

2.6 催化剂的表面元素价态及含量分析

图5为 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂还原后 Pd 3d 的 XPS 谱. 可以看出, 两个催化剂的 Pd 3d_{5/2} 的峰形不对称, 表明催化剂中可能含有几种不同价态的 Pd 元素. 本文采用 XPS 分峰软件将 Pd 3d_{5/2} 分成两个峰 (Pd 3d_{5/2}(1) 和 Pd 3d_{5/2}(2)). 表3列出了催化剂还原后 Pd 3d_{5/2}(1), Pd 3d_{5/2}(2) 和 Ca 2p 的电

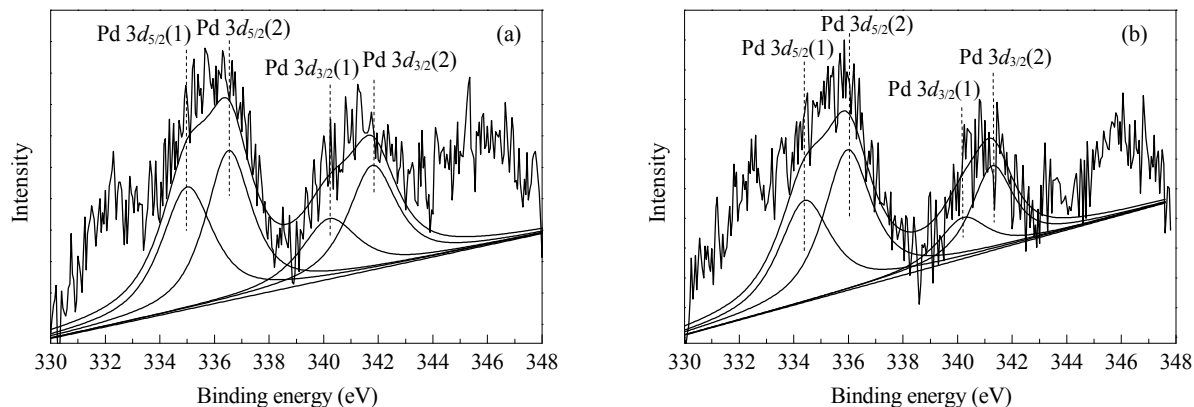


图5 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂还原后的 Pd 3d XPS 谱

Fig. 5. XPS spectra of Pd 3d region for reduced Pd/CZA (a) and Pd/CZACa (b) catalysts.

子结合能及 Pd 和 Ca 的原子百分比含量. 文献 [31,32]报道, CeO₂ 和 La₂O₃ 改性的 Pd/Al₂O₃ 中 PdO 和 Pd⁰ 的结合能分别为 336.8 和 335.0 eV. 本文的 Pd/CZA 催化剂中 Pd 3d_{5/2}(1) 的结合能为 335.00 eV, 表明催化剂表面含有一定量的 Pd⁰; Pd 3d_{5/2}(2) 的结合能为 336.52 eV, 表明该催化剂还含有一定量的 PdO, 所以 Pd/CZA 中 Pd 的价态主要为 0 价和 +2 价. Pd/CZACa 催化剂中 Pd 3d_{5/2}(1) 的结合能为 334.40 eV, 表明该催化剂中 Pd 的价态低于 0 价, Pd 3d_{5/2}(2) 的结合能为 335.97 eV, 这表明该催化剂中 Pd 的价态介于 0 价与 +2 价之间, 即 Pd^{δ+} (0 < δ < 2), 而 Pd^{δ+} 的存在可能提高 Pd/CZACa 上甲醇裂解反应的活性 [2-5]. 图 6 为还原后 Pd/CZACa 的 Ca 2p 的 XPS 谱. 位于 350.00 和 346.50 eV 处的峰分别对应于 Ca 2p_{1/2} 和 Ca 2p_{3/2}, 后者高于 PHI5300 ESCA 数据库的 346.10 eV. Yoshida 等 [33-37] 研究表明, 碱金属和碱土金属的添加会影响贵金属氧化物的氧化态, 主要是通过金属电负性作用施加影响. Ca 和 Pd 的电负性分别为 1.0 和 2.2, 表明 Ca 的吸电子能力弱, 那么在用 H₂ 还原催化剂时, 添加 Ca 后, Ca 周围的电子会向 Pd 偏移, 从而增加了 Pd 周围的电子密度 [16], 使得催化剂中的 Pd 物种保持在 +1 价. 由于 Ca 周围电子的偏移, 所以 Ca 2p_{3/2} 的结合能高于标准值.

由表 3 可见, 分散在 Pd/CZA 催化剂和 Pd/CZACa 催化剂表面的 Pd 的摩尔含量分别为 0.60% 和 0.52%, 含量相差并不大, 这与分散度测试结果相一致. 两种催化剂表面的 Pd 含量均比理论值高, 这是由于本文采用的是浸渍法, 使 Pd 主要负载于载体表面上. Pd/CZACa 表面 Ca 含量远大于理论值, 证明 Ca 主要分散在载体表面. 而两种催化剂表面 Ce 含量远低于理论值, 表面 Zr 含量也比理论值低, Al 的略高, 这是由于 Al 和 Ca 主要聚集在 CeO₂-ZrO₂ 固溶体的表面, 覆盖了部分 Ce 和 Zr.

表 3 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂还原后的 XPS 数据分析
Table 3 Data from XPS analysis of reduced Pd/CZA (a) and Pd/CZACa (b) catalysts

Catalyst	E _b /eV				Surface concentration (%)					
	Pd 3d _{5/2} (1)	Pd 3d _{5/2} (2)	Ca 2p _{3/2}	Ca 2p _{1/2}	Pd	Ca	O	Ce	Zr	Al
Pd/CZA	335.00	336.52	—	—	0.60(0.39) ^a	—	63.64(61.73) ^a	2.74(7.24) ^a	1.27(1.81) ^a	31.76(28.83) ^a
Pd/CZACa	334.40	335.97	346.50	350.00	0.52(0.39) ^a	0.58(0.27) ^a	62.85(61.84) ^a	3.66(7.22) ^a	1.25(1.81) ^a	31.14(28.75) ^a

^aThe theoretical atomic ratio.

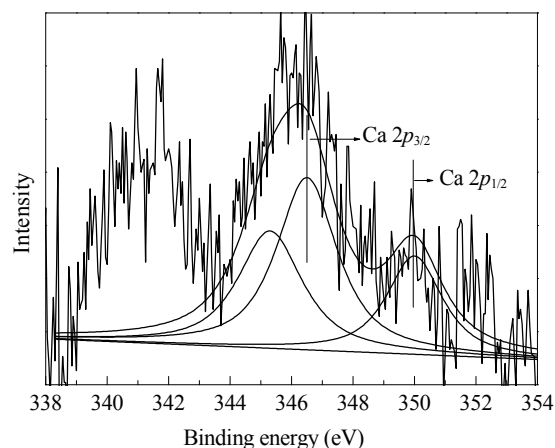
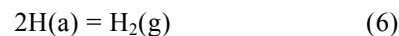
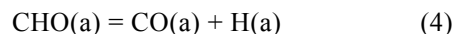
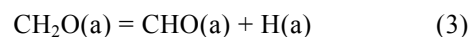
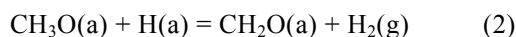
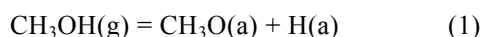


图 6 Pd/CZACa 催化剂还原后的 Ca 2p XPS 谱
Fig. 6. XPS spectra of Ca 2p region for reduced Pd/CZACa catalyst.

2.7 催化剂的甲醇裂解反应性能

在 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂的作用下, 甲醇主要裂解为 CO 和 H₂, 只检测到少量的 CH₄, 没有检测到 CH₃OCH₃ 和 HCOOCH₃. 图 7 为各催化剂活性-温度曲线. 由图可见, 两个催化剂活性均随反应温度的升高而增加. 无论在高温区还是低温区, Ca 改性的 Pd/CZA 催化剂活性明显高于未改性的催化剂. Pd/CZA 和 Pd/CZACa 的完全转化温度 (转化率达到 90% 时所对应的温度) 分别为 308 和 274 °C. 这表明 Ca 的掺杂提高了催化剂的低温活性. 甲醇分解按以下机理进行 [2]:



其中步骤 (2), 甲氧基 (CH₃O) 中 C-H 键的断裂被认为是速率决定步骤 [2,5]. 部分氧化状态的 Pd (Pd^{δ+}) 比零价态的 Pd (Pd⁰) 更有利于甲醇裂解, 这是由于当 Pd 处于部分氧化状态时, 电子便会从甲氧基

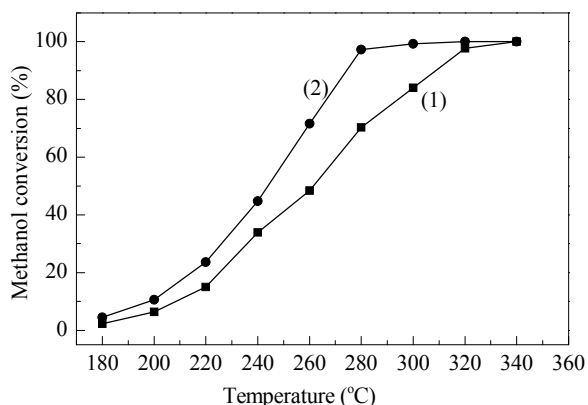


图 7 Pd/CZA 和 Pd/CZACa 催化剂上甲醇裂解的转化率随温度的变化曲线

Fig. 7. Conversion of methanol decomposition as a function of reaction temperature over Pd/CZA (1) and Pd/CZACa (2) catalysts. Reduction conditions: 400 °C, 1 h, under 5% H₂-95% N₂ flow. Reaction conditions: CH₃OH 15 vol%, GHSV 2266 h⁻¹, Ar as carrier gas.

移到缺电子的 Pd^{δ+} 上, 使甲氧基的 C-H 键被削弱, 从而加速了 C-H 键的断裂^[5]. 由 XRD 结果可知, Ca 和 Pd 都高度分散在载体表面, 但分散度相差不大, 结合 XPS 结果和催化剂的还原性能发现, Ca 的掺杂导致催化剂表面的活性金属 Pd 的化学状态发生改变为部分氧化状态 (Pd^{δ+}), 更有利于提高甲醇裂解催化反应的活性. 同时, Ca 对催化剂表面酸碱性能的改变也是提高催化剂活性的重要原因之一. 此外, Ca 对催化剂晶相结构、织构性质和储氧性能的影响不大, 不是影响催化剂活性的主要因素.

图 8 为副产物甲烷选择性随温度的变化曲线. 可以看出, 对于 Pd/CZA, CH₄ 的选择性随温度的升高而增加, 而对于掺杂了 Ca 的 Pd/CZA 催化剂, CH₄ 的选择性随温度的升高先逐渐减低, 至 220 °C 后又逐渐增加, 304 °C 时 CH₄ 的选择性高于 Pd/CZA 催化剂, 这是由于 Pd/CZACa 催化剂在 274 °C 之后, 甲醇就已完全裂解, 生成的 CO 和 H₂ 多于相应温度下的 Pd/CZA 催化剂, 生成了较多的甲烷^[38]. 两种催化剂在 320 °C 连续反应 72 h, 未见活性明显降低, 并且经过超声波振荡后, 催化剂仍具有良好的活性, 表明这两种催化剂都具有良好的热稳定性和机械稳定性.

3 结论

Ca 的掺杂尽管对 Pd/CZA 催化剂的晶相结构、

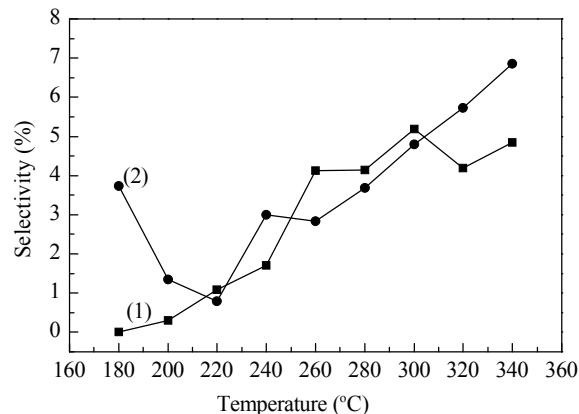


图 8 各催化剂上 CH₄ 的选择性随温度的变化曲线

Fig. 8. Selectivity for CH₄ as a function of reaction temperature over Pd/CZA (1) and Pd/CZACa (2) catalysts. Reduction conditions: 400 °C 1 h, under 5% H₂-95% N₂ flow. Reaction conditions: CH₃OH 15 vol%, GHSV 2266 h⁻¹, Ar as carrier gas.

织构性质、储氧性能和 Pd 分散度的影响不大, 但降低了载体的酸中心强度, 减少了载体的酸性位数目, 同时增加了载体的弱碱中心数目, 并且还可以改变 Pd 周围的电子密度, 增加催化剂中 Pd^{δ+} 含量, 从而提高了甲醇催化裂解反应的活性. 下一步工作是优化 Ca 掺杂量和 Ca 负载方式, 并完善甲醇裂解催化剂稳定性的评价系统. 本文对车用燃料在降低能耗及防治环境污染方面具有重要意义.

参 考 文 献

- 1 Aboul-Fotouh S M K, Aboul-Gheit N A K, Hassan M M I. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**: 412
- 2 Liu Y Y, Hayakawa T, Ishii T, Kumagai M, Yasuda H, Suzuki K, Hamakawa S, Murata K. *Appl Catal A*, 2001, **210**: 301
- 3 Kapoor M P, Ichihashi Y, Kuraoka K, Shen W J, Matsumura Y. *Catal Lett*, 2003, **88**: 1
- 4 Sun K P, Lu W W, Wang M, Xu X L. *Appl Catal A*, 2004, **268**: 107
- 5 Wang H R, Chen Y Q, Zhang Q L, Zhu Q Ch, Gong M Ch, Zhao M. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 211
- 6 Cheng W H. *Acc Chem Res*, 1999, **32**: 685
- 7 Matsumura Y, Shen W J. *Top Catal*, 2003, **22**: 271
- 8 Sakai T, Yamaguchi I, Asano M, Ayusawa T, Kim Y K. *SAE paper*, JPN 871169. 1987
- 9 杨成, 任杰, 孙子罕. 催化学报 (Yang Ch, Ren J, Sun Y H. *Chin J Catal*), 2001, **22**: 283
- 10 Kapoor M P, Ichihashi Y, Nakamori T, Matsumura Y. *J Mol Catal A*, 2004, **213**: 251
- 11 Zhao M W, Shen M Q, Wen X M, Wang J. *J Alloys Compd*, 2008, **457**: 578
- 12 Fernández-García M, Martínez-Arias A, Guerrero-Ruiz A,

- Conesa J C, Soria J. *J Catal*, 2002, **211**: 326
- 13 Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Sugimoto Y, Yamanaka S, Hidaka J. *Fuel*, 2008, **87**: 2798
- 14 Vujicic D, Comic D, Zarubica A, Micic R, Boskovic G. *Fuel*, 2010, **89**: 2054
- 15 Zhao M, Yang X Sh, Church T L, Harris A T. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, **36**: 421
- 16 Scire S, Crisafulli C, Maggiore R, Minico S, Galvagno S. *Appl Surf Sci*, 1998, **136**: 311
- 17 Yue B H, Zhou R X, Zheng X M, Lu W C. *Fuel Process Technol*, 2008, **89**: 728
- 18 Cabilla G C, Bonivardi A L, Baltanas M A. *J Catal*, 2001, **201**: 213
- 19 Cai L, Wang K C, Zhao M, Gong M C, Chen Y Q. *Acta Phys-Chim Sin*, 2009, **25**: 859
- 20 龙恩艳, 王云, 张晓玉, 李移乐, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Long E Y, Wang Y, Zhang X Y, Li Y L, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 313
- 21 赵明, 王海蓉, 陈山虎, 姚艳玲, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Zhao M, Wang H R, Chen Sh H, Yao Y L, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 429
- 22 李红梅, 周菊发, 祝清超, 曾少华, 魏振玲, 陈耀强, 龚茂初. 高等学校化学学报 (Li H M, Zhou J F, Zhu Q Ch, Zeng Sh H, Wei Zh L, Chen Y Q, Gong M Ch. *Chem J Chin Univ*), 2009, **30**: 2484
- 23 杨春雁, 杨卫亚, 凌凤香, 范峰. 化工进展 (Yang Ch Y, Yang W Y, Ling F X, Fan F. *Chem Ind Eng Progr*), 2010, **29**: 1468
- 24 姚艳玲, 何胜楠, 史忠华, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报 (Yao Y L, He Sh N, Shi Zh H, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 502
- 25 储伟. 催化剂工程. 成都: 四川大学出版社 (Chu W. *Catalyst Engineering*. Chengdu: Sichuan University Press), 2006. 245
- 26 Jin R B, Liu Y, Wu Zh B, Wang H Q, Gu T T. *Chemosphere*, 2010, **78**: 1160
- 27 Mhamdi M, Khaddar-Zine S, Ghorbel A. *Appl Catal A*, 2009, **357**: 42
- 28 Neri G, Visco A M, Donato A, Milone C, Malentacchi M, Gubitosa G. *Appl Catal A*, 1994, **110**: 49
- 29 Fuentes S, Bogdanchikova N, Avalos-Borja M, Boronin A, Farias M H, Diaz G, Cortes A G, Barrera A. *Catal Today*, 2000, **55**: 301
- 30 Barrera A, Viniegra M, Bosch P, Lara V H, Fuentes S. *Appl Catal B*, 2001, **34**: 97
- 31 Kili K, Hilaire L, Normand F L. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, **1**: 1623
- 32 Briggs D, Seah M. *Practical Surface Analysis*. 2nd Ed. New York: Wiley, 1990. 243
- 33 Yoshida H, Yazawa Y, Hattori T. *Catal Today*, 2003, **87**: 19
- 34 Yoshida H, Nakajima T, Yazawa Y, Hattori T. *Appl Catal B*, 2007, **71**: 70
- 35 Yazawa Y, Yoshida H, Takagi N, Komai S, Satsuma A, Hattori T. *J Catal*, 1999, **187**: 15
- 36 Yazawa Y, Yoshida H, Takagi N, Kagi N, Komai S, Satsuma A, Murakami Y, Hattori T. *Stud Surf Sci Catal*, 2000, **130**: 2189
- 37 Yoshida H, Tsuruta T, Yazawa Y, Hattori T. *Appl Catal A*, 2007, **325**: 50
- 38 Schmitz A D, Eyman D P, Gloer K B. *Energy Fuels*, 1994, **8**: 729